JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application:

January 20, 2004

Application Number:

Japanese Patent Application

No. 2004-012337 [JP2004-012337]

Applicant(s):

NIPPON MININIG & METALS CO., LTD.

February 9, 2004

Commissioner,

Japan Patent Office

Yasuo Imai (Seal)

Certificate No. 2004-3007825



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

Docket No: 4798-01018
Appl No: 10/771, 336
Filed: February 5, 2004
Inventor: Koji Soe et al.
Birch, Stewart, Kolasch
+ Birch, LLP
703) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2004年 1月20日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-012337

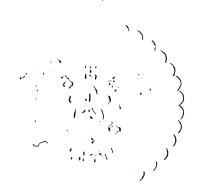
[ST. 10/C]:

Applicant(s):

[J P 2 0 0 4 - 0 1 2 3 3 7]

出 願 人

日鉱金属株式会社



2004年 2月 9日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

T16-0109

【提出日】

平成16年 1月20日

【あて先】

特許庁長官

【国際特許分類】

C22B 11/00

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属株式会社 技術開発セ

ンター内

【氏名】

副 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 茨

茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属株式会社 技術開発セ

ンター内

【氏名】

桂 滋男

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属株式会社 技術開発セ

ンター内

【氏名】

松本 信吾

【特許出願人】

【識別番号】

397027134

【氏名又は名称】

日鉱金属株式会社

【代表者名】

大木 和雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2003- 29683

【出願日】

平成15年 2月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

035530

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

排ガス管が接続したままの触媒担体の金属カバー及び磁性を有する担体箔或いはセラミック担体及び担体箔或いはセラミック担体上に配置された表面積を拡大する被膜を備え、貴金属を含んだ触媒担体を有する処理対象物の選別処理方法であって、

前記触媒担体を1段目のせん断式破砕機により排ガス管が接続したままの金属カバーを 破砕し、

引き続き金属カバーと結合したままの貴金属を含んだ触媒担体を衝撃式粉砕機により分離し、

選別機により排ガス管及び金属カバーと貴金属を含んだ触媒担体とを選別する ことを特徴とする触媒担体の選別処理方法。

【請求項2】

請求項1において、選別機において処理した後、

さらに貴金属を含んだ金属触媒担体を2段目の破砕機により破砕し、

貴金属を含む破片状あるいは粉粒状の破砕物を振動篩機により貴金属をほとんど含まない触媒担体と貴金属濃縮物とに分離する

ことを特徴とする触媒担体の選別処理方法。

【請求項3】

請求項1~2選別機が、風力選別機であることを特徴とする触媒担体の選別処理方法。

【請求項4】

請求項1~2の選別機が、篩選別機であることを特徴とする触媒担体の選別処理方法。

【請求項5】

請求項1~4における選別機による選別後の貴金属を含んだ触媒担体を磁力選別機により、磁性物と非磁性物に分離し、前記磁性物を2段目の破砕機により破砕することを特徴とする触媒担体の選別処理方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】触媒担体の選別処理方法

【技術分野】

$[0\ 0\ 0\ 1]$

本発明は、排ガス管が接続した金属カバー、触媒担体および触媒担体上に貴金属を担持したγアルミナ被膜を備えた内燃機関廃触媒を処理し、貴金属濃縮品の選別、構成材料の再利用、銅製錬工程及び貴金属回収工程での回収処理を可能とする処理方法に関するものである。

【背景技術】

[0002]

従来、特に自動車の内燃機関の排ガスを浄化するために、図 $1 \sim 3$ に示すように金属(a)またはセラミック(b)触媒担体が使用されており、これらは、図3の排ガス管(9、12)に装着された金属カバー(10)の中に金属またはセラミック触媒担体を備えており、図2に示すように、その表面上に塗布された γ アルミナ層(6)に触媒として働く物質、特に白金、パラジウムあるいはロジウムのような貴金属(7)が含浸されている。

[0003]

金属触媒担体は、セラミック触媒担体の冷(常温)起動特性が良くないことと衝撃に弱いという欠点を解消するものであり、最近は金属触媒担体の使用量が増加している。

内燃機関廃触媒は主として、図3に示すように接続用はめ管、少なくとも1対の入口用はめ管と出口用はめ管を備えた金属カバー(10)からなり、図1~2に示すように、これが層状(5)、ハニカム状(8)に配置された触媒担体を覆っており、その触媒担体表面上には、図2に示すように、触媒材料である貴金属(7)とともに薄いγアルミナ被覆(6)が配置されている。

$[0\ 0\ 0\ 4\]$

図1と図3に示す金属カバー (2、10)と排ガス管 (9、12) は、通常、高級鋼あるいは非磁性鉄合金からできている。

図1の(a)に示す金属触媒担体(1)は、非常に薄い強磁性Fe-Cr-Al合金からできている。個々の層を構成する担体箔(3)は、交互に平滑にあるいは波形に成形されている。波の頂点部で隣接する層の箔が接触し、たとえば、スポット溶接により互いに結合することができる。金属触媒担体上のアアルミナ被膜表面(6)には貴金属(7)が含浸している。

セラミック触媒担体(4)は、例えばコージエライト(Al_2O_3 -Si O_2 -MgO)からできている。これは図2(b)に示すように、ハニカム状(8)に成型されている。セラミック触媒担体(4)においても γ アルミナ被膜(6)表面に、貴金属(7)が含浸している。

[0005]

金属触媒担体の箔(3)は $20\sim30\mu$ mで薄く、熱容量が小さいために金属触媒担体は、内燃機関の排ガスによって迅速に加熱され、触媒作用は、内燃機関の始動後に、短い時間で現れる。金属触媒担体は、機械的および熱的衝撃負荷に対して影響が小さいため、排ガス管中でセラミック触媒担体の触媒よりもエンジンに近づけて配置することができ、これによって加熱を迅速に行うことができる。

[0006]

しかし、金属触媒担体に配置されている γ アルミナ及び貴金属を箔から分離することは非常に困難でほとんどの金属触媒担体はスクラップとして処理されており、貴金属の回収は行われていない。

[0007]

触媒担体の内、セラミック触媒担体は自動車解体と同時に機械的に選別され、化学的に 処理され、白金、パラジウム、ロジウムのような触媒物質が回収されている。

選別されるのは、そのスクラップとなる内燃機関の触媒であり、内燃機関から廃触媒の 取り出しは、必ずしも必要な綿密さをもっては行われないため、機械的損傷、潰れた接続 用はめ管あるいは排ガス管を接続したままの触媒が納入されることが多い。

[0008]

特開2000-248322;発明の名称;「メタル基体触媒からの白金属元素の回収方法」(特許文献1)では、金属触媒担体は金属カバーを除去せずに処理することが開示されている。この発明において、貴金属を含浸させた触媒は、金属カバーとともに電気炉の中で加熱され、銅に貴金属を吸収させ、これを酸化して貴金属を濃縮回収している。金属カバー及び磁性を有する担体箔である例えばFe-Cr-Al合金箔は酸化することによりスラグとして排出している。

[0009]

または特許第2645789号;発明の名称「金属触媒担体の選別方法とその装置」(特許文献2)では衝撃式破砕機と風力選別を組み合わせて、金属触媒担体を納入状態でそれぞれの構成材料に適した再処理可能な種々の構成部分に分解し、しかも貴金属回収のための構成部分が触媒貴金属を、高い濃度で含んでおり、化学薬品や有害物質のない、金属触媒担体の選別方法である。

【特許文献1】特開2000-248322

【特許文献2】特許第2645789号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0010]

上記した特開 2000-248322の発明は、金属触媒担体上の貴金属を担持している γ アルミナを Fe-Cr-Al 合金箔から分離していないため、また金属カバーを分離していないことから、これらの金属の酸化、溶解を行わなくてはならず、その結果大量のスラグの発生を引き起こしており、セラミック触媒担体に比べ処理コストが多くかかっている。

[0011]

上記した特許第2645789号は、衝撃型の破砕を1段階で行うため、破砕性の悪い金属カバーと比較的破砕性の良い金属触媒担体とを一緒に破砕処理することに成り、このため破砕効率が悪い。更に、衝撃式でかつ固定式の排出スクリーンのため高級鋼あるいはニッケルを含む非磁性鉄合金からなる金属カバーが、変形、球形化する。このことにより貴金属を含む金属触媒担体の巻き込みを防止する事が困難である。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

本発明の課題は、内燃機関廃触媒が解体状態のまま、金属触媒担体及びセラミック触媒 担体が混合状態のままでも簡単な方法により、それぞれの構成材料が再処理可能な種々の 材料に分解され、しかも貴金属回収のための構成部分が触媒貴金属のほとんどを含んでお り、化学薬品や有害物質のない、金属触媒担体を含む内燃機関廃触媒の選別処理方法とし て提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0013]

この課題は、本発明の方法により次のように解決される。

(1)排ガス管が接続したままの触媒担体の金属カバー及び磁性を有する担体箔及びセラミック担体及び担体箔或いはセラミック担体上に配置された表面積を拡大する被膜を備え、貴金属を含んだ触媒担体を有する処理対象物の選別処理方法であって、

前記触媒担体を1段目のせん断式破砕機により排ガス管が接続したままの金属カバーを破砕し

引き続き金属カバーと結合したままの貴金属を含んだ触媒担体を衝撃式粉砕機により分離し、

選別機により排ガス管及び金属カバーと貴金属を含んだ触媒担体とを選別する ことを特徴とする触媒担体の選別処理方法。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

(2)上記(1)において、選別機において処理した後、 さらに貴金属を含んだ金属触媒担体を2段目の破砕機により破砕し、 貴金属を含む破片状あるいは粉粒状の破砕物を振動篩機により貴金属をほとんど含まない 触媒担体と貴金属濃縮物とに分離する

ことを特徴とする触媒担体の選別処理方法。

(3)上記(1)~(2)の選別機が、風力選別機であることを特徴とする触媒担体の選別処理方法。

$[0\ 0\ 1\ 5]$

- (4)上記(1)~(2)の選別機が、篩選別機であることを特徴とする触媒担体の選別 処理方法。
- (5)上記(1)~(4)における選別機による選別後の貴金属を含んだ触媒担体を磁力選別機により、磁性物と非磁性物に分離し、前記磁性物を2段目の破砕機により破砕することを特徴とする金属触媒担体の選別処理方法。

【発明の効果】

[0016]

以上説明したことから明らかなように、本発明の選別方法は、

- (1)排ガス管、マニホールド、保護カバー、金属カバーを取外す前処理を行う事無く、破砕・選別処理が可能となる。
- (2) 簡単な方法で、触媒担体に含浸している貴金属を、高い純度の結果物として回収することができる。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

- (3)銅製錬工程を組み合わせる事で、触媒担体に含浸している貴金属を効率良く回収で きる。
- (4) 触媒担体の重量的に主要構成部分でない貴金属を高い純度で回収でき、更に各構成部分を種類別に回収できる。
- (5)金属触媒担体を2段目の破砕・篩い分け後、磁選処理をすることにより、Feの少ない貴金属(Pt、Pd, Rh等)が95~98%の高い回収率で得ることができる。

[0018]

- (6) 転炉に投入するに際して、予めFeを除いているために、転炉操業でのスラグ発生量を減らすことができる。
- (7) また、団鉱処理等に際して、扱い量を減少できる。

【発明を実施するための最良の形態】

$[0\ 0\ 1\ 9\]$

以下本発明に関して、詳細に説明する。

本発明の特徴的なものとしては、

内燃機関廃触媒中の触媒担体が、機械的に破片状もしくは粉粒体状に破砕され、その破砕物が重量、形態及び大きさにおいて互いに異なっていること、また、こうした相違を利用して貴金属の付着した破砕物をその他の破砕物から最適な破砕システムにて分離する点である。

[0020]

金属触媒担体に関してはステンレス・スクラップとしての利用もできるが、わずかに含まれる貴金属の回収を目指して、銅製錬工程での処理も可能である

金属触媒担体を調査すると、十分な強度を有する排ガス管及び金属カバーに比べ、担体箔 自体は熱影響により非常に脆化しており、極めて破砕性が良くまた担体上に構成されたγ アルミナも衝撃よって剥離し、粉状化し易い事が判明した。

[0021]

従って金属カバーから触媒担体を取り出し、さらにそれを簡単な破砕を行い、篩選別するだけで高精度に金属触媒担体から貴金属を含む表面積を拡大する被膜である例えば、γ アルミナを回収できることを知見した。

またセラミック触媒担体は十分な強度を有する排ガス管及び金属カバーに比べ、触媒担体自体はセラミックのため非常に脆く、破砕によって金属カバーから容易に取り出せ、貴金属を含む表面積を拡大する被膜である例えば、γアルミナを回収できることを知見した

。 以下表面を拡大する被膜は、γアルミナを代表として表現するが、このものに限定する ものではない。

[0022]

そこでまず内燃機関廃触媒一式は、1段目の破砕・物理選別にて排ガス管及び金属カバーと貴金属を含む触媒担体とに分離する。

金属触媒担体は、2段目の破砕・物理選別にて金属カバーである例えばFe

- Cr - Al合金と貴金属を含浸したyアルミナとに分離する。

[0023]

1段階目の破砕・物理選別として刃幅 $50\sim100$ mmのせん断機によりせん断された破砕物は、排ガス管及び金属カバーと触媒担体とは結合したままで、それを衝撃式粉砕機である例えばケージミルにより金属カバーと触媒担体とを分離する。

[0024]

前記したせん断式破砕機は、例えば2軸のせん断式破砕機を用いる。そのためせん断効率が良く、低速回転のため硬い破砕物の混入に対しても設備損傷が起こり難い。

[0025]

せん断式破砕機、衝撃式粉砕機ともほとんど機内滞留が無いため破砕時に排ガス管・金属カバーが変形・球形化して貴金属を含む金属触媒担体の巻き込みが生じ難い。

[0026]

衝撃式粉砕機の一例であるケージミルは、破砕機としてではなく、排ガス管及び金属カバーと触媒担体との分離機として使用できる。この処理の結果、分離した排ガス管及び金属カバー、片状化した金属触媒担体及び粉・粒状化した物が得られる。

また例えばケージミルによる衝撃により、セラミック触媒担体は粉粒状化し、金属触媒 担体上の貴金属を含むγアルミナ被膜の多くも剥離する。

[0027]

セラミック触媒担体の処理の場合は、次工程の風力選別または篩選別により容易に選別できる。(実施例3及び4においてより具体的に示す。)

ただ篩選別の場合は、一部金属の破片物が混入しやすくなるため磁選処理を行うことが 望ましい。(実施例4において、より具体的に示す。)

しかしながら、特に金属触媒担体の処理の場合は、金属箔等金属を多く含有するため風力選別または篩選別された後、触媒担体は磁力選別機により貴金属濃縮品と貴金属を含む γアルミナが付着したままの金属触媒担体とに選別される。

[0028]

2段階目の破砕・物理選別では、貴金属を含む γ アルミナが付着したままの金属触媒担体中の磁性を有する担体箔である例えばFe - Cr - Al 合金箔のみを処理する事で破砕機も小型化できる。

以下磁性を有する担体箔をFe - Cr - Al合金箔を代表として表現するが、この組成に限定するものではない。

[0029]

2段目の破砕機は、例えばハンマー・クラッシャを用いる。この排出部には孔径が $2\sim 10\,\mathrm{mm}$ 好ましくは, $4\sim 6\,\mathrm{mm}$ のスクリーンを設置して破砕粒径を $2\sim 10\,\mathrm{mm}$ 以下とする。この破砕の衝撃で貴金属を含む γ アルミナ被膜は金属触媒担体の構成部分のひとつである Fe - Cr - Al 合金箔からさらに剥離し、細かい粒度の領域で貴金属を濃縮する事ができる。

[0030]

金属触媒担体の構成要素の一部である例えばFe-Cr-Al合金箔から分離した貴金属を回収するため、篩選別を行い、篩目サイズを $0.3\sim1.0\,\mathrm{mm}$ にする事で篩下にわずかな前記 Fe-Cr-Al合金箔を含むが γ アルミナに担持した貴金属濃縮品、篩上にFe-Cr-Al合金箔に分離する事ができる。この結果、貴金属濃縮品中に、金属触媒担体における貴金属の内 $9.6\sim9.8\%$ を分配できる。(実施例1.0000では、金属触媒担体を風篩選別機で処理した例を

示し、2段目の破砕機として、ハンマー・クラッシャーを用いた例を示す。実施例2では、金属触媒担体を篩選別機で処理した例を示し、2段目の破砕機は、ハンマー・クラッシャーを用いた例を示す。)

[0031]

以上により1段目の破砕・物理選別でニッケルを含む非磁性鋼及び磁性鋼の分離、貴金属を含むセラミック触媒担体及び金属触媒担体上の貴金属を含む γ アルミナで構成された貴金属濃縮品を得ることができ、2段目の破砕・物理選別にて貴金属を含む γ アルミナが付着したFe - Cr - Al合金箔から貴金属を含む γ アルミナとFe - Cr - Al合金箔とに分離する事ができる。

それぞれの構成部分を簡単な手段で分離し、元の純粋な材料に応じて再利用することが できる。

[0032]

また貴金属回収率を優先する場合、篩目開き量をさらに大きくする事で触媒の貴金属回収をほぼ全量達成できる。この際わずかに金属触媒担体箔が混入するものの銅製錬工程を利用する場合は、問題となる金属カバーのニッケルが1段目の破砕・選別工程で完全に除去されるため全く問題とならない。

[0033]

各破砕機、磁選機、篩選別機及び搬送部で発生する発塵には多くの貴金属を含んでいる ため環境対策を含めて十分な集塵を行う必要がある。

バグフィルターによる集塵物を1段階目の物理選別工程にて処理する事により小片状化した金属触媒担体を除去することで貴金属濃縮品にとって不純物となる鉄系金属材料を除去とし、貴金属濃縮品の品位を低下させないようにする。

【実施例1】

[0034]

以下本発明の好ましい実施例を示し、さらに詳細に説明する。

(実施例1においては、「金属触媒担体」を「風篩選別機」で処理した例を示し、2段目の破砕機として、「ハンマー・クラッシャー」を用いた例を示す。)

図1 (a) は、横断面うず巻き形の金属触媒担体及び図1 (b) は、ハニカム状のセラミック触媒担体を示す横断図、図2は図1の一部を拡大した図、図3は排ガス管が接続した自動車廃触媒を示す。自動車廃触媒は、周りを金属カバー (2、10) により、保護されている。

[0035]

自動車の廃触媒担体は、種々な大きさと種々な幾何学的形態で製作される。

その中で図1 (a) は、厚さ2mmのニッケルを含む非磁性鋼または高級磁性鋼からなる円形及び楕円形シリンダ状金属カバー(2)で周囲が覆われた金属触媒担体(1)である。

[0036]

図1 (b) は、セラミック触媒担体 (4) の横断面を示す。

金属触媒担体(1)の内部には担体箔(3)が複数の層でS字形またはうず巻き形に配置されており、個々の層の担体箔(3)は、交互に平滑に、また、波形に構成されている。担体箔(3)は、厚さ $20\sim30~\mu$ mmのFe-Cr-Al合金からなっている。

セラミック触媒担体(4)の内部にはセラミック層がハニカム状に一体成型されている。

[0037]

図2 (a)は、金属触媒担体の横断面拡大図を示す。 図2 (b)は、セラミック触媒 担体の横断面拡大図を示す。

すべての金属触媒担体の構造は、代表的な例として、波形の担体箔頂上の領域において 平滑な担体箔との間に自動車の排ガスを通すための、ほぼ三角形で縦方向に貫通する管路

(5) を有する。該管路の表面上部には、 γ アルミナ被膜(6)を有し、 γ アルミナ被膜(6)の上表面には、白金、パラジウムあるいはロジウムのような触媒として作用する貴金属(7)を含浸させている。

[0038]

またセラミック触媒担体の構造は、ハニカム状に成型された管路 (8) 上に γ アルミナ被膜 (6) を付着させ、 γ アルミナ被膜 (6) の表面には、白金、パラジウムあるいはロジウムのような触媒として作用する貴金属 (7) を含浸させている。

[0039]

図3は、触媒担体を包む金属カバー(10)上の断熱材を囲う保護カバー(11)及び触媒担体を包む金属カバー(10)の前後に排ガス管(9、12)またはマニホールド(13)が接続したままの排ガス管(9、12)が接続した構成図を示す。排ガス管(9、12)及びマニホールド(13)は肉厚 $5 \, \text{mm}$ 程度で、触媒担体を包む金属カバーを含む排ガス管の長さは $0.5 \, \text{m} \sim 1.0 \, \text{m}$ である。排ガス管(9、12)及びマニホールド(13)は鋳鋼製のため硬い。

[0040]

図4は、せん断式破砕機と衝撃式粉砕機の一種であるケージミルを用いた内燃機関の廃 触媒の内、「金属触媒担体」を有する物の選別方法であって、「風篩選別機」を用いる処 理法を示す。

以下本実施例1について、詳細に述べる。

金属触媒担体を有する自動車の廃触媒(14)はコンベア(15)により、せん断式破砕機の一種である2軸せん断破砕機(16)に供給される。前記破砕機(16)は100 HPの電動機を有し、水平方向に低速で13rpmと16rpmの異なる回転数で回転する2本の回転軸を有し、それぞれの回転軸に幅50mmの円盤状のせん断刃が交互に取り付けられている。

$[0\ 0\ 4\ 1]$

この時、排ガス管(9、12)、マニホールド(13)、保護カバー(11)、金属カバー(10)及び金属触媒担体(1)が幅50 mmに壊砕またはせん断され、金属カバー(10)で包まれた金属触媒担体(1)が露出する。ただしこの時点ではわずかに外れかけてはいるが、多くは金属カバー(10)と金属触媒担体(1)は接合されたまま状態である。

[0042]

硬い鋳鋼製の排ガス管(9、12)、マニホールド(13)はせん断時に圧縮破砕され、破片状に破砕できる事を確認した。

保護カバー(11)、金属カバー(10)及び金属触媒担体(1)は輪切り状にせん断され、その際金属触媒担体(1)上の貴金属を含む γ アルミナ被膜(6)の一部はそのときの衝撃で剥離した粉状物を生じる。

[0043]

せん断した金属触媒担体に接合したままの金属カバー(10)をケージミル(17)で金属カバー(10)と金属触媒担体(1)とに分離し、かつうず巻きまたはS字状に巻かれた担体箔(3)を片状に破砕する。ケージミル(17)は2列の籠型ローターであるケージを相互に反対方向に、回転数1000rpm、ケージの相対周速度80m/sで回転させ、内ケージ中央部に原料を供給する。ケージのピン間は100mm有り、機内滞留時間も短く、ほとんど滞留することなく、分離され排出される。

[0044]

排出物を風速 $15\,\text{m/s}$ で風力選別機(18)により処理し、形状が大きく、重い排ガス管(9、12)、マニホールド(13)、保護カバー(11)及び金属カバー(10)と軽量であり、形状が小さい片状化した金属触媒担体(1)及び貴金属を含む γ アルミナ被膜(6)の粉状物とに分ける。

前記ケージミルで処理し、分離された排ガス管(9、12)、マニホールド(13)及び保護カバー(11)を振動コンベアー(19)上に吊り下げた、磁力選別機(20)により、鉄スクラップ(21)と非磁性スクラップ(22)とに選別する。

[0045]

金属触媒担体及び貴金属を含むγアルミナ被膜の粉状物を振動コンベアー23上に吊り 下げた磁力選別機 (24) により、磁性側に金属触媒担体を、非磁性側に金属触媒担体か ら剥離した貴金属を含むγアルミナの貴金属濃縮品を得る。

磁性側の金属触媒担体を小型ハンマクラッシャー(25)による破砕により、金属触媒 担体上に付着した貴金属を含むγアルミナ被膜の剥離を行う。

特願2004-012337

[0046]

小型ハンマクラッシャー (25)は、垂直方向に回転する4組の板状ハンマーを有する ローターと2枚の固定刃とで構成されている。該ハンマー・クラッシャー(25)のロー ターの回転刃は、750rpm、周速度16m/sで回転する。該クラッシャーの排出部 には、孔径5mmのスクリーンが設置され、被破砕物を5mm以下とする。

この時、磁性物側に金属触媒担体の構成部分であるFe - Cr - Al合金箔の粒状物 (28) 、非磁性物側に貴金属を含むγアルミナ被膜の粉状物といった種々の大きさ、形態、重量 の貴金属濃縮物(27)を得る事が出来る。

表1(b)に示す如く、磁性物側に鉄が多く分配され、非磁性物側にニッケル、クロム が多く分配される。

[0047]

表1(a)に金属触媒担体を有する自動車の廃触媒を選別処理したときの破砕粒度と貴 金属分配データを示す。これより貴金属が非常に濃縮した領域がある。表1(b)にこの 粒度分布領域である 0.3 mm以下で重点的に分離したときの廃触媒の破砕・選別データを 示す。これにより表 1 (b) に示す如く貴金属即ち白金 9 5.7%、パラジウム 9 8.1% 、ロジウム97.7%を高効率で回収できた。

【表 1 】

(a)

金属触媒担体	分配率	重量	Pt	Pd	Rh	Fe	Cr	Ni
	-5.0/+0.5mm	72.7%	2.7%	1.0%	1.5%	89.7%	75.7%	67.7%
	-0.5/+0.3mm	3.7%	1.1%	0.6%	0.6%	3.7%	7.0%	14.9%
-	·0.3/+0.15mm	3.6%	6.4%	2.6%	2.5%	1.9%	3.5%	7.0%
-0.	15/+0.075mm	4.7%	16.6%	5.5%	6.6%	1.6%	2.8%	3.3%
	-0.075mm	15.3%	73.2%	90.3%	88.8%	3.1%	11.0%	7.1%

(b)

分配率	重量	Pt	· Pd	Rh	Fe	Cr	Ni
磁性物 (21)	72.5%	0.3%	0.2%	0.1%	82.0%	0.0%	0.0%
非磁性物 (22)	10.5%	0.2%	0.1%	0.1%	9.0%	64.6%	91.0%
合金箔の粒状物 (+0.3mm) (28)	13.0%	3.8%	1.6%	2.1%	8.4%	29.3%	74%
貴金属濃縮物 (-0.3mm) (27)	4.0%	95.7%	98.1%	97.7%	0.6%	6.1%	1.6%

[0048]

篩目開き1mmの振動篩機(26)による篩選別により、貴金属濃縮品(27)には白金 、パラジウム、ロジウム等の貴金属が95~98%と極めて高い分配と成り、金属触媒担 体であるFe - Cr - Al合金箔(28)には、わずかに貴金属が2~5%分配するのみである

[0049]

各破砕機、磁選機、篩選別機及び振動コンベアー等の搬送部で発生する発塵には多くの 貴金属を含んでいるためバグフィルター(29)による集塵を行う。

集塵物を1段階目の物理選別工程にて処理する事により小片状化した金属触媒担体を除去することで貴金属濃縮品にとって不純物となる鉄系金属材料を除去し、貴金属濃縮品の品位低下を防止する。

[0050]

またニッケルを含まない金属触媒担体は乾式処理である銅製錬工程に影響を与えないため銅製錬工程での処理、例えば、PS転炉等での処理が可能となる。

[0051]

さらに、貴金属回収の乾式処理では貴金属濃縮品を磁選処理する事により、Fe量が減少し電気炉でのスラグ(カラミ)を減らすことができる。また団鉱或いはペレット化処理を行い電気炉において処理する場合は、処理鉱量を減らすことができる。

更に、湿式処理においても同様に予め磁選処理してFeを除くことにより、処理鉱量を減少し、貴金属の浸出処理を効率良くすることができる。また処理設備も小規模で良いことに成る。

【実施例2】

[0052]

図5は、せん断式破砕機と衝撃式粉砕機であるケージミルを用いた内燃機関の廃触媒の内、「金属触媒担体」を有する選別方法の処理であって、「篩選別機」(風篩選別機を採用しない。)を採用したフローシート図を示す。

以下本実施例2を詳細に述べる。

[0053]

実施例1と処理対象物は、同じであり、せん断式破砕機、衝撃式粉砕機である ケージミルを使用し、同じ条件で処理する点までは同じである。従って、詳細説明は省略 する。

[0054]

前記ケージミルからの排出物を篩目開き 30 mmの振動篩機(30)により篩選別を行う。形状が大きく、また重量のある排ガス管(9, 12)、マニホールド(13)、保護カバー(11)及び金属カバー(10)と形状が小さく、また軽量である片状化した金属触媒担体(1)及び貴金属を含む γ アルミナ被膜の粉状物とに分ける。

$[0\ 0\ 5\ 5]$

前記ケージミルで処理し、分離された排ガス管(9, 12)、マニホールド(13)及び保護カバー(11)を振動コンベアー(19)上に吊り下げた磁力選別機(20)により磁性物である鉄スクラップ(21)及び非磁性物である非磁性スクラップ(22)を選別する。

上記の得られたものには、表2に示すように、磁性物には、鉄が多く分配され、非磁性物には、ニッケル、クロムが多く分配される。

[0056]

貴金属触媒担体及び貴金属を含む γ アルミナ被膜の粉状物をベルトコンベアー(3 1)で搬送し、振動コンベアー(2 3)上に吊り下げた磁力選別機(2 4)により、磁性側に金属触媒担体を、非磁性側に金属触媒担体から剥離した貴金属を含む γ アルミナの貴金属 濃縮品を得る。

以後の処理は、実施例1と同じであり、ハンマー・クラッシャー、振動篩機を使用し、同じ条件で処理を行う。従って、この時、金属触媒担体の構成部分であるFe-Cr-Al合金箔の粒状物(28)、貴金属を含むγアルミナ被膜の粉状物といった種々の大きさ、形態、重量の貴金属濃縮物(27)を得る事が出来るので詳細説明は省略する。

[0057]

表2に金属触媒担体を有する自動車の廃触媒を選別処理したときの破砕粒度と貴金属分配データを示す。これより貴金属が非常に濃縮した領域があり、この粒度分布領域である0.3 mm以下で重点的に分離することで貴金属即ち白金95.0~95.2%、パラジウム

95.0~97.4%、ロジウム92.0~97.3%を高効率で回収する。

篩目開き 1 mmの振動篩機(26)による篩選別により、貴金属濃縮物(27)には、表2に示すように白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が $95\sim97\%$ 分配し、金属触媒担体であるFe-Cr-Al合金箔(28)には、わずかに貴金属が $3\sim5\%$ 分配する。

【表 2】

分配率	重量	· Pt	Pd	Rh	Fe	Cr	Ni
磁性物 (21)	66.7%	0.5%	0.4%	0.2%	71.3%	7.4%	0:0%
非磁性物(22)	9.8%	0.2%	0.2%	0.1%	7.2%	55.6%	90.2%
合金箔の粒状物 (+0.3mm) (28)	18.5%	4.1%	2.0%	2.4%	18.9%	31.0%	8.0%
貴金属濃縮物 (-0.3mm) (27)	5.0%	95.2%	97.4%	97.3%	2.6%	6.0%	1.8%

[0058]

各破砕機、磁選機、篩選別機及び振動コンベアー等の搬送部で発生する発塵には多くの 貴金属を含んでいるためバグフィルター(29)による集塵を行う。

集塵物を1段階目の物理選別工程にて処理する事により小片状化した金属触媒担体を除去することで貴金属濃縮品にとって不純物となる鉄系金属材料を除去とし、貴金属濃縮品の品位低下を防止する。

【実施例3】

[0059]

図6は、せん断式破砕機と衝撃式粉砕機の一種であるケージミルを用いた「セラミック 触媒担体」を有する内燃機関の廃触媒(32)選別方法であって、「風篩選別機」を用い た処理フローを示す。

セラミック触媒担体(4)を有する自動車の廃触媒(14)はコンベアー(15)により、せん断式破砕機である2軸せん断破砕機(16)に供給される。前記破砕機(16)は100HPの電動機を有し、水平方向に低速で13rpmと16rpmの異なる回転数で回転する2本の回転軸を有し、それぞれの回転軸に幅50mmの円盤状のせん断刃が交互に取り付けられている。

この時、排ガス管(9、12)、マニホールド(13)、保護カバー(11)、金属カバー(10)及びセラミック触媒担体(4)が幅50mmに壊砕またはせん断され、金属カバーで包まれたセラミック触媒担体の多くは破砕しこぼれて落ちる。

この時点でほとんどのセラミック触媒担体(4)は取り出せるが、まだわずかなセラミック触媒担体(4)は金属カバー(10)内に取り残されたままの状態である。

硬い鋳鋼製の排ガス管(9、12)、マニホールド(13)はせん断時に圧縮破砕され、破片状に破砕できる事を確認した。

[0060]

保護カバー(11)、金属カバー(10)及びセラミック触媒担体(4)は粉砕され粉塊状物を生じる。

せん断した金属カバー(10)に取り残されたままのセラミック触媒担体(4)をケージミル(17)で金属カバー(10)とセラミック触媒担体(4)とに分離し、かつ粉状に破砕する。衝撃式粉砕機であるケージミル(17)は2列の籠型ローターであるケージを相互に反対方向に、回転数1000 r p m、ケージの相対周速度80 m/s で回転させ、内ゲージ中央部に原料を供給する。ゲージのピン間は100 m m 有り、機内滞留時間も短く、ほとんど滞留することなく、分離され排出される。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

前記ケージミルで処理し、分離された排出物を $15\,\mathrm{m/s}$ で風力選別機(18)により処理し、重量があり、また形状が大きい排ガス管(9、12)、マニホールド(13)、

保護カバー(11)及び金属カバー(10)と軽量であり、形状が小さい粉粒状化したセラミック触媒担体(4)とに分ける。

前記ケージミルで処理し、分離された排ガス管(9、12)、マニホールド(13)及び保護カバー(11)を振動コンベアー(19)上に吊り下げた磁力選別機(20)により磁性物である鉄スクラップ(21)及び非磁性物である非磁性スクラップ(22)を選別する。

表3に示すように、磁性物には、鉄が多く分配され、非磁性物には、ニッケル、クロムが多く分配される。

$[0\ 0\ 6\ 2]$

各破砕機、磁選機、篩選別機及び振動コンベアー等の搬送部で発生する発塵には多くの 貴金属を含んでいるためバグフィルター(29)による集塵を行う。

集塵物をセラミック触媒担体の微粉状物のため貴金属を含むセラミック触媒担体品とする。

表3に示すように、ほぼ100%でセラミック触媒担体(4)を有する自動車の廃触媒から、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を含むセラミック触媒担体粉・粒物(33)を回収する。

また金属触媒担体と異なり、貴金属は濃縮されないが、ニッケルを含まずまた金属カバーの無い、粉砕されたセラミック触媒担体は乾式処理である銅製錬工程に影響を与えないため銅製錬工程での処理、例えば、PS転炉等での処理が可能となる。

さらに、貴金属回収の乾式処理による電気炉での処理ために破砕が必要なく、更に、湿式処理においても同様である。

【表3】

分配率	重量	Pt	Pd	Rh	Fe	Cr	Ni
磁性物 (21)	79.2%	0.1%	0.1%	0.1%	88.6%	16.4%	0.0%
非磁性物 (22)	9.9%	0.4%	0.3%	0.3%	10.7%	83.4%	99.9%
セラミック触媒担体粉・粒物(33)	10.9%	99.5%	99.6%	99.6%	0.7%	0.2%	0.1%

【実施例4】

[0063]

図7は、せん断式破砕機と衝撃式粉砕機であるケージミルを用いた「セラミック触媒担体」を有する内燃機関の廃触媒(32)選別方法であって、上記工程の風力選別と同様の効果を有する「篩選別」を用いた方法を示す。

実施例3と処理対象物も同じであり、せん断式破砕機とケージミルを使用する点は、同じ方法で行った。

$[0\ 0\ 6\ 4]$

前記ケージミルで処理し、分離された排出物を篩目開き30mmの振動篩機(30)により篩選別を行う。この篩選別により形状が大きく、また重量のある排ガス管、マニホールド、保護カバー及び金属カバーと形状が小さく、また軽量である粉粒状化したセラミック触媒担体と排ガス管、マニホールドの小さな破片物とに分ける。

[0065]

前記ケージミルで処理し、分離された排ガス管(9、12)、マニホールド(13)及び保護カバー(11)を振動コンベアー(19)上に吊り下げた磁力選別機(20)により鉄スクラップ(21)及び非磁性スクラップ(22)を選別する。

[0066]

上記の篩選別処理を行った結果得られた、セラミック触媒担体と排ガス管(9、12)、マニホールド(13)の小さな破片物をベルトコンベアー(31)で搬送し、振動コンベアー(23)上に吊り下げた磁力選別機(24)により、磁性物側に排ガス管(9、1

2)、マニホールド(13)の小さな破片物である磁性物である鉄スクラップ(34)を、非磁性物側に貴金属を含む粉体物(33)を得る。

上記処理により、表 4 に示す如く、磁性物に鉄が、多く分配され、非磁性物にニッケル、クロムが多く分配された。

各破砕機、磁選機、篩選別機及び振動コンベアー等の搬送部で発生する発塵には多くの 貴金属を含んでいるためバグフィルター(29)による集塵を行う。

集塵物は、セラミック触媒担体(4)の微粉状物のため、貴金属を含む粉体物(33)となる。

[0067]

セラミック触媒担体を有する自動車の廃触媒から、表4に示す如く、ほぼ100%貴金属を含むセラミック触媒担体粉・粒物(33)として、貴金属を回収できる。

【表4】

分配率	重量	Pt	Pd	Rh	Fe	Cr	Ni
磁性品 (21)	65.2%	0.1%	0.1%	0.1%	71.8%	9.5%	0.0%
非磁性品(22)	9.8%	0.4%	0.5%	0.3%	10.5%	85.4%	98.5%
鉄スクラップ (34)	15.2%	0.3%	0.2%	0.3%	16.4%	4.8%	1.3%
セラミック触媒担体粉・粒(33)	9. 8%	99. 2%	99.2%	99.3%	1.3%	0.3%	0.2%

また金属触媒担体と異なり、貴金属は濃縮されないが、ニッケルを含まずまた金属カバーの無い、粉砕されたセラミック触媒担体は乾式処理である銅製錬工程に影響を与えないため銅製錬工程での処理、例えば、PS転炉等での処理が可能となる。

さらに、貴金属回収の乾式処理による電気炉での処理ために破砕が必要なく、更に、湿式処理においても同様である。

【図面の簡単な説明】

[0068]

【図1】横断面うず巻き形の金属触媒担体及びハニカム状のセラミック触媒担体を示す横断面図である。

【図2】図1の金属及びセラミック触媒担体の一部を拡大した断面図である。

[0069]

【図3】触媒担体を包む金属カバーに排気ガス管、マニホールド、保護カバーが接続 したままの透視図である。

[0070]

【図4】本発明にかかる内燃機関の廃触媒選別法であって、「金属触媒担体」を「風 篩選別機」を用いて処理する一実施例を示すフローシートからなる概念図である。

【図5】本発明にかかる内燃機関の廃触媒選別法であって、「金属触媒担体」を「篩選別機」を用いて処理する一実施例を示すフローシートからなる概念図である。

[0071]

【図6】本発明にかかる内燃機関の廃触媒選別法であって、「セラミック触媒担体」を「風篩選別機」を用いて処理する一実施例を示すフローシートからなる概念図である。

【図 7】 本発明にかかる内燃機関の廃触媒選別法であって、「セラミック触媒担体」 を「篩選別機」を用いて処理する一実施例を示すフローシートからなる概念図である

【符号の説明】

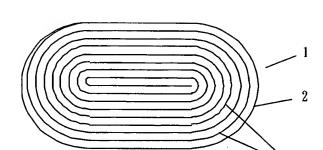
[0072]

1 金属触媒担体

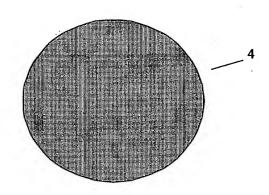
2、10 金属カバー

- 3 担体箔
- 4 セラミック触媒担体
- 5 管路
- 6 γ アルミナ皮膜
- 7 貴金属
- 8 ハニカム状管路
- 9、12 排ガス管
- 13 マニホールド
- 14 廃触媒
- 16 せん断破砕機
- 17 ケージミル
- 18 風力選別機
- 19 振動コンベアー
- 20 磁力選別機
- 25 ハンマー・クラッシャー
- 21 鉄スクラップ
- 22 非磁性スクラップ
- 27 貴金属濃縮物
- 28 合金箔の粒状物

【書類名】図面 【図1】 (a)



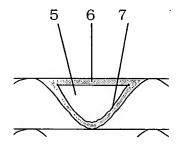
(b) ·

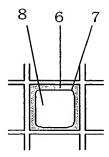


【図2】

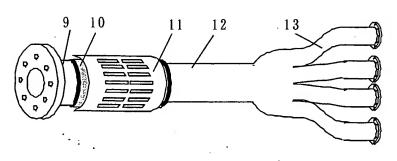
(a)



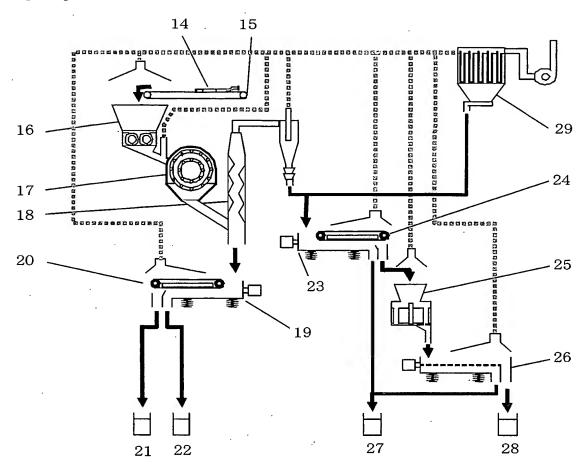




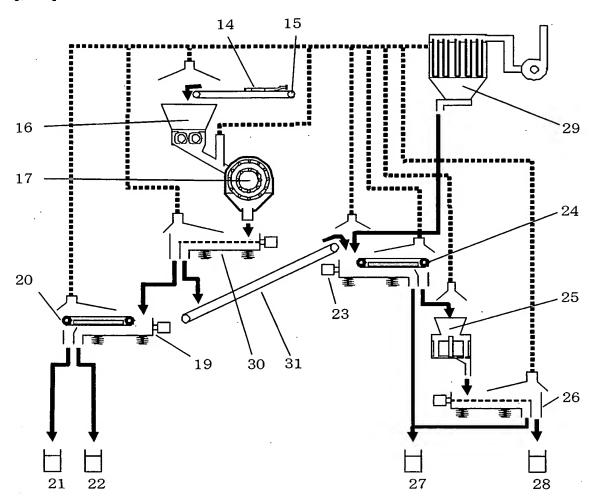
【図3】



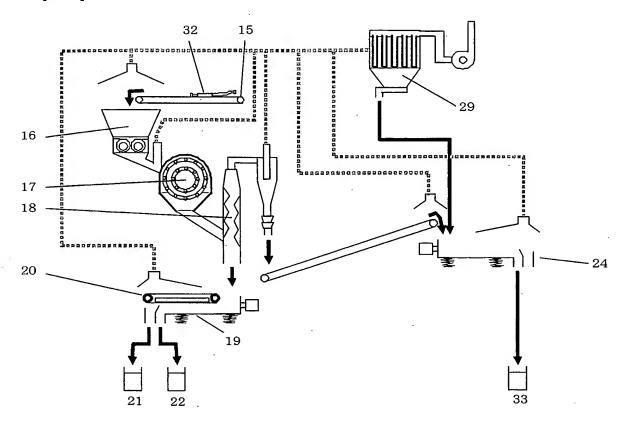
【図4】



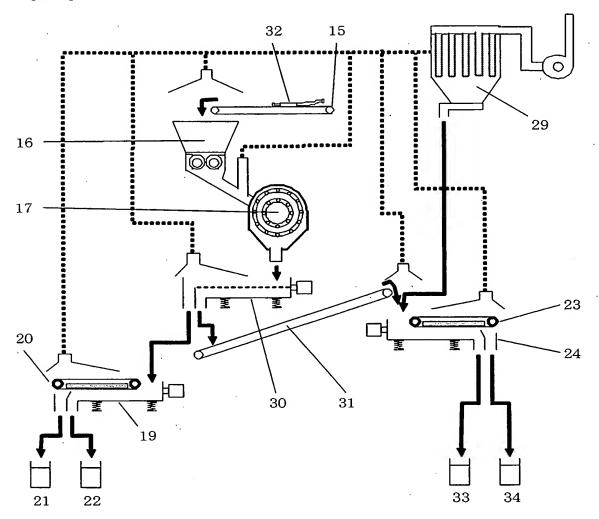
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、内燃機関廃触媒が解体状態のまま、金属触媒担体及びセラミック触媒担体が混合状態のままでも簡単な方法により、それぞれの構成材料が再処理可能な種々の材料に分解され、しかも貴金属回収のための構成部分が触媒貴金属のほとんどを含んでおり、化学薬品や有害物質のない、金属触媒担体を含む内燃機関廃触媒の選別処理方法として提供することである。

【解決手段】 排ガス管が接続したままの触媒担体の金属カバー及び磁性を有する担体箔及びセラミック担体及び担体箔或いはセラミック担体上に配置された表面積を拡大する被膜を備え、貴金属を含んだ触媒担体を有する処理対象物の選別処理方法であって、前記触媒担体を1段目のせん断式破砕機により排ガス管が接続したままの金属カバーを破砕し、引き続き金属カバーと結合したままの貴金属を含んだ触媒担体を衝撃式粉砕機により分離し、選別機により排ガス管及び金属カバーと貴金属を含んだ触媒担体とを選別する触媒担体の選別処理方法。

【選択図】図4



特願2004-012337

出願人履歴情報

識別番号

[397027134]

1. 変更年月日

1997年 5月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

氏 名

日鉱金属株式会社